

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-4440

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月10日

B 01 J 19/24  
G 01 N 30/60  
// B 01 J 35/06  
C 12 N 11/14

Z-6639-4G  
7621-2G  
7158-4G  
7823-4B

審査請求 有 発明の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ガラスファイバ充填反応容器とその製作方法

⑯ 特 願 昭61-151869

⑰ 出 願 昭61(1986)6月30日

優先権主張 ⑱ 1985年7月1日 ⑲ 米国(US) ⑳ 750445

㉑ 発 明 者 ・リチャード ポール アメリカ合衆国ペンシルバニア州ライブラリイ、アネッツ  
ビーバー アベニュー 1524

㉒ 出 願 人 ビービージー インダ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバーグ、ワンビー  
ストリーズ、インコー ビージー プレース(番地なし)  
ポレーテッド

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスファイバ充填反応容器とその製作方法

2. 特許請求の範囲

(1) チューブを有する反応容器にして、当該チューブ内には多数のファイバが充填され、ファイバの充填密度が、使われているファイバの直径並びにチューブの直径に基づく理論上の最大充填密度の60%から100%の値があり、当該ファイバは互いにまたチューブの長手方向軸線に対しほぼ平行に向けられ、流体が前記チューブの一方の端部に流れ込む際、チューブの一方の端部から反対の端部にかけてチューブの表面に沿った流体の流れを形成するような反応容器。

(2) 前記ファイバは多孔状である特許請求の範囲第1項に記載の反応容器。

(3) 前記ファイバは中空である特許請求の範囲第1項に記載の反応容器。

(4) 前記ファイバは多孔状でしかも中空である特許請求の範囲第1項に記載の反応容器。

(5) 前記ファイバは多孔状でしかも中空であり、ファイバの当該孔のファイバの表面並びにこのファイバの管腔を連絡する特許請求の範囲第1項に記載の反応容器。

(6) ファイバがガラスファイバである特許請求の範囲の第1項に記載の反応容器。

(7) 前記ファイバは多孔状になっている特許請求の範囲第6項に記載の反応容器。

(8) 前記ファイバは中空である特許請求の範囲第6項に記載の反応容器。

(9) 前記ファイバは多孔状でしかも中空である特許請求の範囲第6項に記載の反応容器。

(10) 前記ファイバは多孔状でしかも中空であり、ファイバの当該孔がファイバの表面並びにこのファイバの管腔を連絡する特許請求の範囲第6項に記載の反応容器。

(11) チューブを有する反応容器にして、当該チューブ内には多数のガラスファイバが充填され、ファイバの充填密度が、使われているファイバの直径並びにチューブの直径に基づく理論上の最大

充填密度の70%の値があり、当該ファイバが互いにほぼ平行に向けられ、またファイバの一方の端部がチューブの一方の端部に位置し且つこのファイバの反対の端部がチューブの反対の端部に位置するようにチューブに対し向き決めされており、その結果、流体がチューブの一方の端部に流れ込む際、チューブの一方の端部から反対の端部にかけてファイバの表面に沿ってコラムを通り抜ける流体の流れを形成するような反応容器。

(12) 前記ガラスファイバは多孔状である特許請求の範囲第11項に記載の反応容器。

(13) 前記ガラスファイバは中空である特許請求の範囲第11項に記載の反応容器。

(14) 前記ガラスファイバは多孔状でしかも中空である特許請求の範囲第11項に記載の反応容器。

(15) 前記ガラスファイバは多孔状でしかも中空であり、ファイバの当該孔がファイバの表面に連絡して、ファイバの孔の少なくとも一部がファイバの表面並びにこの管腔を連絡する特許請求の範囲第1項に記載の反応容器。

用いたチューブの仕上がり直径に基づく理論上の最大密度の70%から100%の間になるような内径までチューブを縮径して、当該チューブの内径を狭める段階とを有する方法。

(20) チューブ内に充填されたファイバがガラスファイバである特許請求の範囲第19項に記載の方法。

(21) 前記ガラスファイバが多孔状のガラスファイバである特許請求の範囲第20項に記載の方法。

(22) チューブに充填されたファイバが中空な多孔状のガラスファイバである特許請求の範囲第20項に記載の方法。

(23) ファイバが中空なガラスファイバである特許請求の範囲第20項に記載の方法。

(24) 中空なガラスファイバが多孔状にもなっている特許請求の範囲第23項に記載の方法。

(25) 多孔状のガラスファイバをチューブに充填する方法において、当該方法は、互いにまたチューブに対し平行に向けられたファイバをチューブに充填する段階と、抽出可能な相にまた抽出可能

(16) 長さ方向に沿って互いにまたチューブに平行に向けられたガラスファイバの充填体を備えた充填チューブにしてファイバは、使われているファイバの直径並びにチューブの内径に基づく理論上の最大充填密度の少なくとも70%の密度で充填されているような充填チューブ。

(17) チューブが金属である特許請求の範囲第16項に記載の充填チューブ。

(18) チューブが熱可塑性である特許請求の範囲第16項に記載の充填チューブ。

(19) ファイバを備えたチューブに充填する方法において、当該方法は、所望の仕上がり直径を上回る直径からなるチューブに、互いにまた当該チューブの長軸に対し平行に向けられたファイバを充填する段階と、内部にファイバの充填されたチューブをダイスに通す段階と、チューブを冷間引き抜き法によりダイスを通じて引つ張ることにより、当該チューブがダイスを出た後、仕上がったチューブに含まれる充填密度が、使われているファイバの直径並びに三角ピッチパターン充填法を

な相にガラスファイバを粗分離することのできる温度までファイバを充填したチューブを加熱する段階と、チューブに収められたファイバを熱媒体を通して抽出可能な物質を浸出させる段階と、浸出の後にファイバを洗浄する段階と、浸出したファイバを収めたチューブをダイスに通し、充填チューブに使われているファイバの直径に基づく仕上がり直径のチューブの理論上の最大充填密度の70%から100%の密度にファイバが充填されているような仕上がり内径のチューブへとチューブを冷間引き抜き加工する段階とを有する方法。

(26) ファイバが、最初の加熱処理を行なわないで浸出が行なわれる特許請求の範囲第25項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規な反応容器とその製作方法に係る。とりわけ、本発明は、バイオ支持体、触媒、色層分析の用途やその他の類似の目的に用いるのに適している、ファイバを向き決めし且つ充填し

である新規な充填コラムに係る。さらに具体的に言くと、本発明は、色層分析に用いるコラムのバイオ支持体、触媒反応器およびその他の類似の用途に使われる、多孔状および／または中空にされることのある新規なガラスファイバの充填コラムに係る。

#### (従来の技術)

現在の多くの化学的処理法やバイオ化学処理法では、固体表面や液体保持表面に液体を接触させる方法が行なわれている。こうした処理法の多くの一般的な事例には、高圧液体色層分析法(HPLC)、膜処理法、濾過処理の用途や触媒が含まれている。様々な材料が固相または支持体として使われてきた。この中には珪藻土、アルミナ、ガラスビーズ並びにセルロース繊維、合成繊維あるいはガラスファイバが含まれている。

ガラスビーズのような球体粒子、並びに珪藻土、アルミナおよびこれに類似する微粒子材料が、酵素、蛋白質および細胞等の生物学的物質を固定する支持体として実際に反応装置に利用できること

化学の汚染に対してもほぼ不活性なためである。また、ガラスファイバは再生剤で簡単に洗浄できて回収することがない。従って洗浄を終えれば、ガラスファイバを焼けて再使用することができる。

ファイバを使用する場合の問題点、とりわけガラスファイバの使用に伴う問題点には、従来のやり方で狭い部分に必要な量のファイバの充填を行なえないことがある。例えば色層分析用のコラム等の圧力容器や、化学反応容器の一部に使用するコラムあるいはチューブ、複式チューブ固定バツド触媒反応装置やその他の類似の用途には、従来まではそうしたファイバの充填は実用化されてきていない。特にチューブまたはコラムにガラスファイバを充填する際には、ファイバが事実上互いに阻れることがなくまた充填しようとするコラムの側部にも阻れることがないようにするために注意を払わなければならない。摩擦により、ガラスファイバ支持材料に広範囲に損傷が及ぶことがある。さらに、チューブ内に充填されるファイバに磨耗や割れが生じないように注意しなくてはなら

が判明している。これら材料並びにガラスビーズの微粒子は、触媒反応装置や液相色層分析法にも使われてきている。こうした微粒子の使用に伴う問題点は、これら材料をコラムに充填するのが困難でしかも取り扱いが面倒なことにある。粒子は充填時に固まりを形成し易く、コラムに充填する際、しばしば高圧を加える必要がある。ガラスビーズを用いた色層分析用のコラムは、例えば米国特許第4,165,219号に記載されている。緩い状態で不規則な形態にファイバを充填しても、米国特許第4,210,540号に記載されているようにフィルタチューブには幾つか利点のあることが判明している。

固相支持体が多くの化学的用途に使用されてきているが、ファイバのうちでも特に相当量のボロシターが形成され、および／または多孔状で中空なガラスファイバが注目されている。多孔状のガラスファイバ並びに多孔状で中空なガラスファイバの注目点は、これらガラスファイバが有機物による汚染に対しほぼ不活性であり、しかもバイオ

ない。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明により、本件出願人は、ファイバが互いにほぼ平行に延びているように当該ファイバを充填した新規な反応容器を製作した。ファイバは緻密な束に集約され、反応容器として使われるコラムを充填することができる。また本発明の方法を使用することにより、ガラスファイバは中空なガラスファイバ、多孔状のガラスファイバまたは中空で多孔状のガラスファイバの形態をした充填材として使うことができる。

本発明の目的は、従来のものより大幅に品質管理の行き届いた高密度で充填される、ファイバを含有する充填チューブを提供することにある。

本発明の他の目的は、使われているファイバ並びにチューブの直径に基づく理論上の最大充填密度の少なくとも60%、好ましくは理論上の最大充填密度の70%から100%の詰め込み状態の下で、互いにまたチューブに対しほぼ平行に向けられたファイバを含有する充填チューブを提供す

ることにある。

本発明の他の目的は、多孔状、中実、中空または多孔状で中空なガラスファイバを用いている、平行に整列しているガラスファイバの充填チューブを提供することにある。

本発明の他の目的は、使われているファイバ並びにチューブの直径に基づく理論上の最大充填密度の少なくとも60%、好ましくは理論上の最大充填密度の70%から100%の充填密度の下で、多孔状、中実、中空または中実で中空な平行なガラスファイバの充填チューブを提供することにある。

本発明の他の目的は、充填するファイバをチューブに収容するにあたりファイバのボロシテーを調節することにより、箇々の用途に合わせて表面部分を加工できる平行なガラスファイバの充填チューブを提供することにある。

本発明の他の目的は、損傷することなくファイバを最大の密度で所定のチューブに充填できる、ガラスファイバをチューブに充填する手軽な方法

容している。チューブに充填されたファイバは中実か、内部に孔を備えた中実なものか、中央管腔の構造をした中空なファイバにでき、またある場合には管腔を取り囲んでファイバに孔を設けた中空なものにできる。中空なファイバに設けた孔は、管腔に連絡する充分な深さまで設けることもでき、あるいは管腔に達しない深さまで設けることもできる。本発明の好ましい実施例では、使われるファイバはガラスからできている。以下の説明では、便宜上、ガラスファイバの用語を用いて発明を説明しているが、ガラス以外のファイバも使用できることは明らかである。

充填チューブは、典型的には、内部のファイバが実質的に動けなくするのに必要な密度に充填される。充填密度は変えられるが、具体的には、使われているファイバの直径並びにチューブの内径に基づいて決められる。充填密度は、選択したファイバピッチに基づき60%から100%の範囲、好ましくは70%から100%の範囲にある。前記ファイバピッチは、一般に三角ピッチパターン

を提供することにある。

本発明の他の目的は、所望の必要な長さ調節できる充填チューブを製作するための、平行なガラスファイバをチューブに充填する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、通り抜ける流体に対し良好な流れ特性をもつ高密度充填コラムを製作できる、ファイバの充填チューブを提供することにある。

本発明の他の目的は、一定したファイバ充填密度でチューブを充填できる、チューブの充填方法を提供することにある。

本発明の他の目的には、細胞、蛋白質および酵素を固定するのに用いる孔を備え、平行なガラスファイバの充填チューブを提供することにも含まれている。

本発明のこれらの目的およびその他の目的は以下の説明から明らかになる。

本発明の充填チューブは、全長にわたりチューブの長軸並びに互いにほぼ平行したファイバを取

をしている。

互いにまた収容用のチューブに対しほぼ平行に向けられたファイバを持つ本発明の充填チューブによれば、曲がりがほとんどなくなるためチューブを通じ流体は容易に流れることができる。ファイバの束が曲がっているような場合でも、流体はチューブの方向に流され、ほとんどあるいはまったく曲がった部分に遭遇することがない。

チューブの充填を行なう本発明の方法は、ガラスファイバを使用する場合にファイバの損傷を極力少なくし、手軽に高い充填密度が得られるようになっている。

この発明の一実施例では、加熱状態の下で軸方向に圧縮し内部にファイバを充填することのできるケーシングを用いて緻密に充填されたファイバの束を形成する段階と、ケーシングを収縮させるかまたはつぶして緻密な充填体内にファイバの束の一方の端部を保持する段階とファイバの束の一方の端部にチューブ並びにこれに付属するファイバの束を所定の直径のチューブへと引き抜く手段

を設ける段階とを備えている。

本発明の好ましい実施例では、所定の数のファイバからなるファイバの束が固定された内径のチューブ内に設置される。この内径は、必要とされる最終的なチューブの直径より大きい。このチューブは次にダイスを通じて引き抜かれる。ダイスによりチューブは、ファイバと共に所望の直径まで内径を縮小される。従つて、ファイバは最終の直径のチューブができ上がる際には緻密な状態に集約されている。仕上がった充填チューブはその後に必要な長さに切断され、様々な装置に使えるようにするために切断端は機械加工される。一般にはダイスを一度通せば充分であるが、本発明では縮径ダイスを数回にわたり通すこともあり得る。

#### (実施例)

##### 準備するファイバ

本発明の好ましい充填反応容器を製作するにあたり用いるガラスファイバは、中空なものかあるいは多孔状にした中空なファイバが使える。またガラスファイバは、中空なものかあるいは中空

のすべては、この指挿により本明細書中で引用例として取り扱われている。1983年12月19日付け提出の本件出願人を譲り受け人とする同時係属中の米国出願第562,945号に記載されているようなガラスも使用することができる。

一般に、これらファイバは従来技術で用いられてきているガラスファイバ製造用の在来の方法により作ることができる。ファイバは、ガラスファイバ製造のための直接溶融法で広く用いられてきたバッチ原料のガラス成分から作ることができる。またこうしたガラスファイバは、所望のガラス成分を含有してしかもブツシュ(bushing)と呼ばれるマープル溶融容器内で溶かされ、予備成形されたガラスマープルから作ることもできる。

直接溶融法では、ガラス原料は互いに混合され、直接溶融炉内で溶かされる。こうして溶融されたガラスは前方炉床に流され、ブツシュと称する容器によりファイバにされていく。前述ブツシュは前方炉床の下側に取り付けられている。ブツシュは底に多数の孔を備えている。これら孔は、当該

でしかも処理を加えて多孔状にしたファイバも使用できる。ファイバを製造するのに用いるガラス成分は、必要とされるそれぞれのファイバのタイプに応じ、また充填チューブを使用する用途に応じて変えられる。一般に、ガラスファイバの製造に適したガラス成分であればそれらを用いることができる。例えばE-ガラスファイバ、621-ガラスファイバ、またはガラス成分の重量比で5から28パーセントの $B_2O_3$ を含有するその他のガラスファイバを使用することができる。こうした種類のガラスは、米国特許第2,106,744号、第2,334,961号、第2,571,074号、第3,650,721号に記載されている。これら米国特許のすべては、この指挿により本明細書中で引用例として取り扱われている。米国特許第4,166,747号に記載されているような少量の $B_2O_3$ の含有物を含むガラス、並びに米国特許第3,847,626号に記載されているようなフッ素およびホウ素を含有しないガラスを使用することもできる。これら米国特許

孔を通じて流れ出る溶融ガラスから各々がファイバを形成する。典型的には、孔は下向きに垂れ下がった先端を備え、引き出されるファイバの直径並びに速度によりでき上がるファイバの最終的な直径を調節するようになっている。次いでファイバは塗布面上を通過した後に、一般には単一のストランドへと集められる。ブツシュは、ガラスを溶融した状態に保つために電気的に加熱されるのが通例である。潤滑剤、接着剤等の種々の処理補助剤を、ファイバが塗布面を超えてブツシュから引き出される際にファイバに塗布する。前述したガラスファイバの製造方法は従来技術では周知である。米国特許第3,082,614号は、ある種の直接溶融法を明らかにしている。マープル溶融ブツシュは、1973年エルシビア出版社(Elsevier Publishing Co.)、ローベンスタイン著(Lowenstein)“連続ガラスファイバの製造技術(The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers)”の90~91頁に示されている。

多孔性ファイバを利用する例では、様々な周知の技術を用いてガラスファイバにポロシティー (Porosity) が形成される。従つてほうけい酸ガラス (borosilicate glass) を処理する場合、例えば、ガラスは所定の時間にわたり加熱処理が加えられ、ファイバのガラス成分に相分離を起こさせている。相分離の後、ファイバはほうけい酸を多く含む相すなわち浸出可能な物質を無機酸を使用して浸出させる処理を行ない、特定の直径の孔を形成している。そうした方法の1つが、浸出ガラス粒子に関連した本件出願と同一の譲り受け人の米国特許第3,630,700号に記載されている。これと同じ方法を用いてもガラスファイバの浸出を行なうことができる。E-ガラスの場合にそうした方式を用いるとなると、熱処理工程は浸出処理に先だつて行なわれることはなく、従つて熱処理工程は用いられない。他の同じような浸出法が、米国特許第3,650,721号並びに米国特許第4,042,359号に記載されている。これら特許に記載された原理を用いる場合、

トより多い  $B_2O_3$  を含有するガラスの場合、水でこうした種類のガラスから分離可能な浸出物を簡単に分離できるため、水を用いてポロシティーを形成することができる。例えば28から54パーセントの範囲の  $B_2O_3$  を含むガラスは熱処理をガラスに加えるかまたは熱処理を加えないで、水を用いて浸出を行なえる。

ガラスをアルカリを用いて浸出処理する酸浸出加工の後、ファイバを使用する用途に孔が十分な直径を備えていない場合、酸処理でガラスファイバを多孔状にする際に孔を拡大することが行なわれてきた。例えばアルカリ金属水酸化物等のアルカリ溶液を用いて多孔状ガラスファイバに処理を加え、ガラスファイバのガラス構造からある程度の材料を溶解して孔を大きくできる。一部の  $SiO_2$  や  $Al_2O_3$  等の酸を用いたのでは簡単に浸出しないそうした材料は、酸の浸出を行なつた後にでも残っていることが多い。

コラムを充填するのに用いたファイバはファイバの形で利用でき、あるいはストランドやロビン

中実または中空なガラスファイバにはポロシティーを形成する処理が加えられる。好ましい中空なファイバの例では、十分な時間により浸出処理を施して、中空なファイバの管腔につながる孔を形成することもできる。中空なファイバは、米国特許第3,268,313号に記載された方法を用いて製造することができる。本件出願と同一の譲り受け人の米国特許第3,510,393号は、中空なガラスファイバを権利請求している。この中空なガラスファイバは、さらに多孔状にする処理を加える際かまたは当該処理を加えた後に、本発明の反応容器を製作するのに用いることができる。一部の例では、酸浸出法を用いずに水だけを使つてファイバを多孔状にすることができる。こうした例の典型的なものでは、浸出処理されたガラスは通常5パーセント以下の  $B_2O_3$  を含有し、また少量のアルカリ金属酸化物、例えば1パーセント以下のアルカリ金属酸化物を含有することがある。

さらに、多量の、例えば重量比で28パーセン

グの形で利点することもできる。当業者には、ファイバが個々のフィラメントを意味し、ストランドが単一の束に集められた一群のフィラメントを意味し、ロビングが1本の束に集められた複数のストランドを意味していることは明らかである。

#### コラムの充填

本発明の新規な反応容器を製作する際の、コラムにファイバを緻密に充填する方法の1つを第1図から第6図に基づいて説明する。

第1図から第6図を詳しく参照する。所定の内径のコラムを充填するのに必要な複数のガラスファイバ1を長さ方向に組合させ、互いにほぼ平行に熱収縮性チューブ2内に包み込む。前記熱収縮性チューブ2は、例えば熱収縮可能なポリオレフィンやポリエチレンからできている。ポリオレフィンのチューブの直径は、充填しようとするコラムの直径より大きいサイズにされている。しかしながら収縮すると、充填しようとするコラムの内径に一致する。ポリオレフィンのチューブ材料を通り抜けるファイバの端部は、ポリエステル樹脂

に浸漬される。前記ポリエステル樹脂は室温で固化できるものが望ましく、ファイバの長さに沿って約2 inch (5.08 cm) の距離にわたりしみ込むことができる。樹脂3がファイバの長さに沿って所望の距離にわたりしみ込んだ後、収縮チューブはファイバの束の端部に向けて第2図に示すように束の端部を僅かに越えた地点まで移動される。こうして、収縮チューブの端部も樹脂で充填された状態になる。剛性のあるワイアまたはロッド4が樹脂内に挿入され、ファイバの束を貫くようにされる。次いで樹脂3が固化するまでに、熱収縮性チューブ2に熱が加えられ収縮を起こさせる。この収縮によりファイバの束1はつぶれ、樹脂3は収縮チューブの一部に行き渡る。この熱収縮作業を行なうことにより、チューブ2の端部はファイバの束1を取り囲むチューブの部分よりもかなり大きく収縮し、ファイバの束の先端の位置でチューブは内向きの角度が付き端部が円錐形になる。樹脂3が固化すれば、収縮したチューブは樹脂から取り除かれ、樹脂に埋設されたワイア4の付い

たコーン状の樹脂プラグ5を残すようになっている。次いでワイア4は充填しようとするチューブ6に通される。ワイア4はチューブ6を通じて引つ張られ、樹脂プラグと当該樹脂プラグ5を越えて長く結束された残りのファイバはチューブ6内に引き込まれる。ワイア4は、プラグ5がコラムの端部を越えて付き出すまで、チューブを通して引つ張られる。次いで樹脂プラグ5はファイバの束から切断され、チューブは内部に樹脂および収縮チューブを取り去った高密度に充填されたファイバ1の束を収容することになる。

充填作業は、所望の長さのコラムまたはチューブに実施することができる。例えば長いチューブに充填を行ない、様々なサイズの反防装置に使用できるように箇々の長さに切断できる。でき上がったチューブは、当該チューブ内に充填されたファイバの束を備えている。ファイバは、チューブを製作する際に用いた直径のファイバを使用して、所望の直径の充填コラムの理論上の最大充填密度の70パーセントまたはそれよりも大きい密度ま

で充填できる。

第2の好ましい変更例では、冷間引き抜き金属チューブ法を用いてチューブにガラスファイバが充填される。この方法では、圧力容器に使用するガラスファイバは金属チューブの内側に設置される。チューブは、ダイスを送り抜けてチューブ直径並びに壁厚を縮小させることにより、寸法を減少させることができる。

この好ましい方法に則つて充填チューブを製造する技術に関し、第7図から第10図を参照する。第7図と第8図を詳しく説明する。第8図に示されているようなチューブ10が使用される。第8図に図示したチューブ10は、当該チューブにファイバを挿入してできるだけ多量のファイバ13でチューブ10の容積を満たすことにより、ファイバ13の充填が行なわれている。ファイバ13は、互いにまたチューブ10の長軸に対しほぼ平行に向けられている。隣接するファイバで形成された流通空間の間を流体がより移動し易くするために、ファイバにある程度のねじれを加えることも

できる。これを行なう場合、ファイバの端部はチューブ10の狭められた首部10'で終わっている。チューブ10は縮径断面の部分10'を覆まれ、チューブを細くするのに使う第7図のダイス12に挿入することができる。ファイバ13をチューブ10に充填した後、チューブ10の先端10'は縮径ダイス12を通される。ダイス12は樹脂鋼材からなるフレーム15またはベンチに取り付けている。ダイス12はダイスヘッド16に支持されている。また引き抜きベンチは、最長矩形リンクチェーン18の通るスプロケットホイール17を備えている。チェーン18は、スプロケットホイール17からダイスヘッド16に向けて延びているベンチ15の上部にある溝に嵌まっている。チェーン18はアイドル19の周囲を回り、ベンチの下部からスプロケットホイール17まで戻っている。スプロケットホイール17は、図示していない適当な減速歯車装置を介して速度可変モータにより駆動される。ブライヤーと呼ばれるキャリッジ21は、ベンチの上部にある軌道

## 特開昭62-4440(8)

上をトラックの間の溝に嵌まっているチェーン18に沿って走行する。このプライヤー21は一方の端部にチューブ10の狭められた端部10'を纏む頸部材22を纏え、また反対の端部には引つ張りチェーン18のリンク24に係合するフック23を纏えている。プライヤー21は、図示されていないケーブルによりモータ作動ドラム26に連結されている。このモータ作動ドラム26により、プライヤーはチューブ10を引き抜いた後にダイスヘッド16まで戻る。頸部材22は、ダイス12から約6 inch (15.24 cm) にわたり突き出たチューブ10の縮径端部すなわち先端を纏む。チェーン18に係合した状態で降下するフック23の運動により、頸部材22の屈曲が行なわれる。従つていつたん操作者がボタンを押してプライヤー21を積み位置まで復帰させれば、チューブ10を纏みそしてチェーン18に係合する選抜動作は自動的に行なわれる。

使用するベンチ15は任意の長さに行なわれるが、一般的には80 feetから100 feet (24.4 m

から30.5 m) の長さがあり、また通常ではチューブ10に50,000 lbsから400,000 lbsの引つ張り力を加えられる能力を備えている。チェーン速度は所望の縮径の程度に応じ、代表的には毎分当たり20 feetから150 feet

(6.1 mから45.7 m) で曳きられ、また自動的に制御されている。この為チューブ10はダイス12から低速で送り始められ、完全に動き始めてから速度は所定の引き抜き率に応じて増速される。

この装置を使用すると、ファイバ13を充填したチューブ10は端部10'が縮径ダイス12に押入される。頸部材22はチューブ10の端部を纏み、チューブ10をダイス12を通して引つ張る。ダイスを通り抜ける際チューブ10は仕上がったチューブの理論上の最大充填密度の70パーセントから100パーセントになるよう直径を必要な量にわたり縮径している。この充填密度を測定する方法を以下に説明する。

第7図から第9図に示した端部10'をチュー

ブ10の縮径により得るには、代表的には回転型鉄により行なわれ、あるいはチューブ10の端部を製造温度まで加熱して行なわれる。

充填作業を終えたチューブ10は第9図に示されている。作業の最終段階に先端10'の除去作業がある。この作業は先端の切断により行なわれ、チューブは必要な長さに切断される。こうして仕上げられたチューブの1つが第10図に示されている。

### ファイバ充填密度の測定

便宜上、本件出願人の意思を基準とする方法を用いて本発明の充填チューブを製作するにあたり、コラムを用いて中にファイバを充填することもできる。所定のコラムに用いるファイバを測定するこうした方法によればファイバの数を数える必要がなく、所望の仕上がり寸法のチューブに用いるのに適したファイバの束の寸法を正確に決定することができる。

引き抜き後の予め定められた内径からなるチューブに入れられる適切なファイバの束を計算する

ために、ファイバの外径が測定される。次いで所望の仕上がったチューブの内径が選択される。ファイバはほぼ円筒状の形をしていて、束の形に重なり合うため、0.9069の充填係数が使われる。この係数は、選択したチューブの断面積に掛け合わせると、三角ピッチ充填法に基づいて充填を行なうのに利用できる有効チューブ断面積が得られる。前記三角ピッチ充填法によれば、円形断面のファイバを最大敷数密に充填することができ、充填するのに使えるコラムの有効断面積を使用するファイバの断面積で割れば、コラムの有効断面積を満たすのに必要なファイバの数を簡単に算出できる。次いでこの数を用いて、チューブの断面積に充填しようとするコラムの長さを掛け合わせることで、所定の長さにより特定寸法のチューブの断面積を満たすのに必要なファイバの総体積が求められる。そして使用するファイバの体積にガラスファイバの密度を掛け合わせれば、ファイバの重量が簡単に求められる。

これら計算結果は、特定の直径のコラムまたは

チューブにとって理論上の最大充填密度である。従つて箇々のチューブに望ましいそれぞれの密度は、こうした計算を用いて得られる理論上の100パーセントの充填率からこれよりも低い需要家が求めるパーセンテージまで変えることができる。こうした密度は、本発明の目的に係る記載にもあるように、チューブを用いる用途に応じて変えられる。

以下の例では、第7図から第10図に概略的に示した好ましい方法の実施例により製作された、本発明の新規な充填チューブが明らかにされている。

#### 例 I.

0.248 inch (6.299 mm) の外径と 0.193 inch (4.902 mm) の内径を持ち、チューブに平行に向けられた互いに平行なガラスファイバの充填体を取めた 10 inch (25.4 cm) の長さの充填チューブが準備された。チューブを充填するのに用いられたファイバは実質的に同一のものからなり、 $7.00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$  であつた。

を用いて計算された。ここで  $N$  = ファイバの数、 $D$  = 各ファイバのガラス密度、 $V$  = 28 cm の長さのファイバの体積である。このためこの方程式は以下のようにも使われる。

$$WT = 4.44 \times 10^3 \text{ Fib} \times \frac{0.7 \text{ gm}}{\text{cc}} \times 9.78 \times 10^{-4} \text{ cc} = 3.038 \text{ gms Fib}$$

チューブ10に必要な重量のファイバを詰め込んだ後、キャリツジ21の頸部材22をチューブ10の端部10'に係合し、またフック23をチェーン8に係合する。図示していないモータを起動して、引強力をダイス12を通る引つ張りチューブ10に加えた。こうしてチューブ10のODは0.629 cmに、壁厚は、0.073 cmにまたIDは0.490 cmに縮小された。

#### 例 II

各々が名目上で0.007 cmのODを持つファイバを用いて2.34 cmのIDの充填チューブを形成するために、第2のチューブが準備された。箇々のファイバの断面積は  $3.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$  であつた。別のダイス12は、3.175 cmのO

望ましい最終のチューブ直径は予め0.490 cmに設定してある。ダイス12は、0.947 cmのOD、0.813 cmのIDおよび0.0685 cmの壁厚を持つ310番のステンレススチールのチューブから前記内径の得られる寸法にされている。ステンレススチールのチューブは端部10'が先細にされ、この先細にした部分をダイス12に簡単に通せるようになっていいる。チューブには狭められた先細の端部から長さが25.4 cmで3.038 gmのファイバが充填された。ファイバは手で挿入され、お互いにまたチューブの壁に対し平行に整合させた。ファイバの重量は、 $M = A / A'$  の方程式を用いて、使用するファイバの数を計算して決められた。ここで、 $A' = 3.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$  であり、 $A = 1.89 \text{ cm}^2 \times 0.907$  (充填率) すなわち  $0.171 \text{ cm}^2$  である。方程式を用いて決定されたファイバの数は  $4.44 \times 10^{-3}$  であつた。望ましい最終の充填チューブの長さは25.4 cmであつたため、必要とされるファイバ重量は方程式  $WT = N \times D \times V$

D、3 cmのIDおよび1.016 cmの壁厚を持つ310番ステンレススチールのチューブから前記内径の得られる寸法にされている。ステンレススチールのチューブ10は端部10'が先細にされ、この先細にした部分をダイス12に簡単に通せるようになっていいる。そしてチューブには69.11 gmのガラスファイバが充填される。ファイバは25.4 inch (64.5 cm) の長さがある。

$N = A / A'$  の公式を使用する。ここで  $A' = 3.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$  であり、また  $A = 4.289 \text{ cm}^2 \times 0.907$  (充填率) すなわち  $3.89 \text{ cm}^2$  である。必要とされるファイバの数は  $101 \times 10^5$  であつた。長さが25.4 cmの1本のファイバの体積は、 $9.78 \times 10^{-4} \text{ cc}$  になるように決定された。例Iと同じ公式  $WT = (V) \times (D) \times (N)$  を用い、必要とする値を求めると以下の通りである。

$$WT = 9.78 \times 10^{-4} \text{ cc} \times \frac{0.7 \text{ gm}}{\text{cc}} \times 101 \times 10^5 = 69.110 \text{ gm}$$

69. 11003 の重量のファイバがチューブ内に挿入され、先端にされた狭められた部分を通り越えて25.4mmの当初のチューブ長さを占めるようにした。先の例と同じように、チューブ10の先端の部分10'に嵌部材22を固定し、フック23をチェーン18に向けて降下させ、モータ駆動スプロケット17を起動して、ファイバを収容したチューブがダイスを通り抜けてしまうまでダイス12を通じてチューブ10を引き抜いた。先端の端部は切除され、またチューブが25.4mmの長さになるよう反対の端部を切断した。第10図に図示したようなでき上がったチューブは、2.34mmの仕上がりID、2.537mmのODおよび0.102mmの壁厚を備えていた。

充填チューブは、同じ計算式を用いる先の例で示すように、100パーセントの理論上の充填を行なうのに要する量以下でも製作することができる。用いられる最終的なファイバの重量を決定する際、100パーセントの充填を行なうのに要するファイバの数は適当に少なくされる。

程に引き戻され所望の緻密な充填体を形成している。

充填チューブは様々な目的で使うことができ、ガラスファイバには固々の用途に合った組成と物理特性を付与することもできる。従来技術で周知の種々の浸出技術を用いファイバを多孔状にすることで、例えば多孔状のファイバを使用することもできる。また従来では得られなかつた充填密度を得るのに、セルロース繊維および有機繊維等のガラスファイバ以外のものをも工程に加えることができる。使用するファイバは使われるチューブの充填密度限界を超えないように注意を払う必要がある。充填過多はチューブ壁面を変形させ、場合によっては壁の破損の原因となるためである。好ましい方法ではスチールチューブを使用した、引き抜きの行なえるその他のチューブ状の金属材料も使用することができる。また例えば熱可塑性チューブを用いて本発明の新規なチューブを製作することも本発明の範囲に属している。加熱されるダイス並びに充填されるファイバは、引き抜き

充填チューブを製作する好ましい方法の利点の1つは、チューブを縮径する以前にチューブ内のファイバを処理できることがある。例えば多孔状のガラスファイバの充填金属チューブを製作するように構成されたシステムでは、縮径を行なう以前に通常の方法でチューブの充填が行なわれる。次いでそうしたチューブは温風オーブン内に置かれ、チューブ内に収容されたファイバを加熱し、相分融可能なガラスファイバを相分融させることができる。そしてチューブは取り出され、従来の浸出技術を用いて浸出作業を行ない、ガラスファイバに所望のポロシティーを形成することができる。浸出作業の後にファイバを洗浄し、次いでチューブとファイバを第7図に図示したように冷間引き抜き工程に送り、所望の高密度充填体を形成することができる。ファイバの熱処理は不用である。すなわち“E”ガラスファイバを使用する際、ファイバの充填されたチューブは従来技術と同じようにして熱で浸出が行なわれ、浸出作業の後に洗浄され、そして再び第7図のチューブ引き抜き工

中に樹脂を軟化させるのに用いる熱で樹脂を起こしてはならない。図示の実施例では円筒状のチューブを使用した、本発明の精神から逸脱することなく、三角形、矩形並びに楕円形等のその他の形状のチューブも使用することができる。

以上のように本発明はある特定の実施例について説明してきたが、特許請求の範囲に属するものと認められるものは実施にあたり制限を受けることになる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法の第1の実施例における、充填チューブを製作する第1の工程を示す概略図である。

第2図は、第1の実施例の方法における、第2の製作工程を示す概略図である。

第3図は、第1の実施例の方法における、第3の製作工程を示す概略図である。

第4図は、第1の実施例の方法における、第4の製作工程を示す概略図である。

第5図は、第1の実施例の方法における、第5

の図作工程を示す概略図である。

第6図は、第1の実施例の方法により製作された本発明の充填チューブを示す概略図である。

第7図は、本発明の新規な反応チューブの充填を行なう第2の好ましい方法に用いられる、冷間引き抜きチューブ給径装置を示す図である。

第8図は、第6図に示したチューブとダイスを断面で示す拡大側面図である。

第9図は、ファイバの向きを示すために一部を断面にした、第6図の装置で給径したチューブの側面図である。

第10図は、本発明の仕上がった充填チューブの一部を断面で示す側面図にして、ファイバの向きを図示してある。

- 1 --- ガラスファイバ、
- 2 --- 熱収縮チューブ、
- 3 --- 樹脂、
- 4 --- ワイヤ（ロッド）、
- 5 --- 樹脂プラグ、
- 6 --- チューブ、

- 10 --- チューブ、
- 10' --- 狭められた部分（先端）、
- 12 --- ダイス、
- 13 --- ファイバ、
- 15 --- フレーム（ベンチ）、
- 16 --- ダイスヘッド、
- 17 --- スプロケットホイール、
- 18 --- 引つ張りチェーン（リンクチェーン）、
- 19 --- アイドラ、
- 21 --- プライヤー（キャリツツ）、
- 22 --- 駆動材、
- 23 --- フック、
- 24 --- リンク、
- 26 --- モータ作動ドラム。

代理人 浅 村 昭

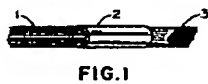


FIG.1

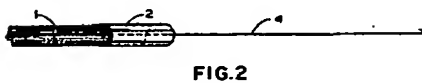


FIG.2

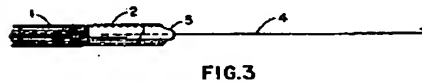


FIG.3

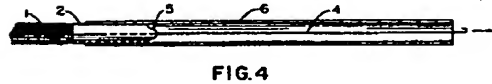


FIG.4

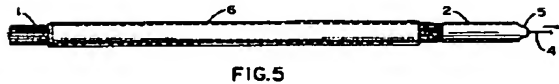


FIG.5

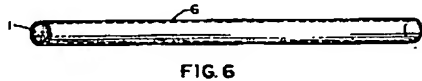


FIG.6

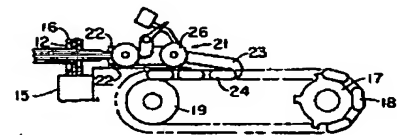


FIG.7

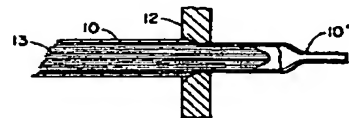


FIG.8



FIG.9



FIG.10